

## Ионохроматографическое определение хлоруксусных кислот с предварительным микроэкстракционным концентрированием

**\*Р.Г. Сироткин, В.А. Крылов, Е.В. Елипашева, Р.Е. Грубов, К.А. Лутошкина**

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского (ННГУ),  
603950, ГСП-20, Российская Федерация, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

\*Адрес для переписки: Сироткин Роман Григорьевич, E-mail: [roman\\_sirotkin94@mail.ru](mailto:roman_sirotkin94@mail.ru)

Поступила в редакцию 24 ноября 2019 г., после исправлений – 16 декабря 2019 г.

С целью повышения чувствительности ионохроматографического определения моно-, ди-, и трихлоруксусной кислот (ХУК) в воде предложено предварительное эмульсионное микроэкстракционное концентрирование. Эмульгирование экстрагентов осуществляли с помощью ультразвукового воздействия. В качестве экстрагентов использованы диэтиловый и метил-*трет*-бутиловый эфиры. Проведенное сравнение экстрагентов показало преимущества метил-*трет*-бутилового эфира: стабильную агрегацию в отдельную фазу после диспергирования, отсутствие потерь экстрагента на стадиях анализа вследствие летучести. Для снижения пределов обнаружения и улучшения ионохроматографического разделения ХУК проводили замену органической матрицы экстракта на водную путем испарения экстрагента при комнатной температуре и растворения сухого остатка в элюенте. Осуществление данной операции позволило также устранить сложности, связанные с анализом органических экстрактов методом ионной хроматографии с кондуктометрическим детектированием. Экспериментально доказано отсутствие потерь искомым аналитом на данной стадии. Установлены зависимости эффективности микроэкстракционного концентрирования от различных параметров процесса (время ультразвукового воздействия, время центрифугирования, объем экстрагента, концентрация солевой добавки). Достигнуты пределы обнаружения  $1 \cdot 10^{-3}$  –  $8 \cdot 10^{-3}$  мг/л, что в 20–600 раз ниже, чем предельно допустимые значения для ХУК в питьевой воде. Преимуществами методики перед опубликованными работами являются также удаление мешающих примесей на стадии концентрирования ХУК, малые объемы используемой воды (4.1 мл) и вводимой в хроматограф пробы (50 мкл). Относительная погрешность определения не превышает 25 %. Предлагаемая методика апробирована анализом образцов водопроводной воды. Обнаружены моно- и дихлоруксусная кислоты, их содержание не превышало значений ПДК.

**Ключевые слова:** хлоруксусные кислоты, ионная хроматография, микроэкстракционное концентрирование.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2020, vol. 24, no. 1, pp. 31-39

DOI: 10.15826/analitika.2020.24.1.004

## Determination of chloroacetic acids using ion chromatography with liquid-phase microextraction preconcentration

**\*R.G. Sirotkin, E.V. Elipasheva, V.A. Krylov, R.E. Grubov, K.A. Lutoshkina**

National Research Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod (UNN)  
Gagarin pr., 23, Nizhny Novgorod, 603950, Russian Federation

\*Correspondence address: Roman G. Sirotkin, e-mail: [roman\\_sirotkin94@mail.ru](mailto:roman_sirotkin94@mail.ru)

Submitted 24 November 2019, received in revised form – 16 December 2019

In order to increase the sensitivity of the ion chromatographic determination of chlorinated acetic acids (CAAs) in water, an emulsion microextraction preconcentration was proposed. The emulsification of

extractants was performed by the ultrasonic irradiation. Diethyl and methyl tert-butyl ethers were used as extractants. The comparison of extractants showed the advantages of methyl tert-butyl ether: stable aggregation into a separate phase after the dispersion, no loss of extractant at the analysis stages due to volatility. To reduce the detection limits and improve the chromatographic separation of analytes, the organic matrix of the extract was replaced by water. It was achieved by evaporating the extractant at room temperature and dissolving the dry residue in the eluent. Also, this operation eliminated the difficulties associated with the analysis of organic extracts using the ion chromatography with conductivity detector. The absence of loss of the analytes at this stage was experimentally proven. The dependences of the efficiency of microextraction preconcentration on the various process parameters (ultrasonic exposure time, centrifugation time, volume of extractant, salt additive concentration) were established. The detection limits reached were  $1 \cdot 10^{-3}$  –  $8 \cdot 10^{-3}$  mg/l, which are 20–600 times lower than the maximum permissible values for CAAs. In addition, the advantages of this preconcentration technique over the published works were the simultaneous removal of interfering impurities, small volume of water samples (4.1 ml) and chromatograph injected volume (50  $\mu$ l). The relative standard deviation did not exceed 25%. The proposed method was tested by analyzing the samples of tap water. Mono- and dichloroacetic acids were detected, their content did not exceed the MAC values.

**Keywords:** chlorinated acetic acids, ion chromatography, microextraction preconcentration.

## ВВЕДЕНИЕ

Хлорорганические соединения, в том числе хлоруксусные кислоты являются одними из наиболее опасных загрязнений питьевой воды. Эти соединения способны накапливаться в организме, оказывая канцерогенное и токсическое воздействие. Основными источниками хлоруксусных кислот (ХУК) являются промышленные предприятия и обеззараживание природной воды хлором и гипохлоритом натрия [1].

Наиболее распространенным методом определения ХУК является газовая хроматография с предварительным переводом аналитов в метиловые эфиры и последующей жидкофазной микро- [2–10] и макроэкстракцией [10–16]. Пределы обнаружения масс-спектрометрического детектирования составляют  $1 \cdot 10^{-5}$  –  $1 \cdot 10^{-3}$  мг/л, электронно-захватного –  $5 \cdot 10^{-7}$  –  $1 \cdot 10^{-5}$  мг/л. Применение капиллярного электрофореза с масс-спектрометрической регистрацией позволило достигнуть пределов обнаружения  $7 \cdot 10^{-5}$  –  $1 \cdot 10^{-4}$  мг/л [17]. Прямое ионохроматографическое определение ХУК с кондуктометрическим детектированием (ИХ-КД) с пределами обнаружения  $3.6 \cdot 10^{-3}$  –  $8 \cdot 10^{-2}$  мг/л описано в [18, 19]. Применение двумерной ионной хроматографии [20, 21] позволило понизить пределы обнаружения до  $3 \cdot 10^{-4}$  –  $1.7 \cdot 10^{-3}$  мг/л. В других работах [22–28] для снижения пределов обнаружения ХУК ионохроматографическому определению предшествовало устранение мешающего влияния основных примесных компонентов ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ).

Целью работы являлась разработка методики ИХ-КД определения ХУК в питьевой воде с предварительным жидкофазным микроэкстракционным концентрированием.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

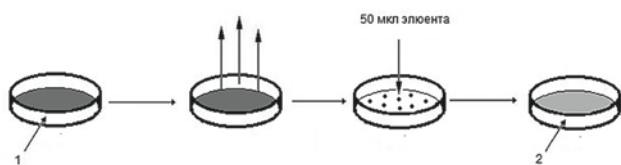
Реактивы. Рабочие растворы хлоруксусных кислот готовили из соответствующих реактивов и деионизованной воды (монохлоруксусная кислота «ч.» ТУ 6-09-13-674-78, дихлоруксусная кислота «ч.» ТУ 6-09-11-1926-85, трихлоруксусная кислота «ч.» ТУ 6-09-1926-77); для приготовления элюента использовали

гидроксид калия «х.ч.» (ГОСТ 24363-80) и тирозин «х.ч.» (ТУ 6-09-5093-84); для микроэкстракционного концентрирования использовались диэтиловый эфир «х.ч.» (ТУ 2600-001-45682126-13) и метил-*трет*-бутиловый эфир «х.ч.» (ТУ 2632-118-44493179-08).

Материалы и оборудование. Жидкостный хроматограф LC-20ADsp фирмы Shimadzu, весы аналитические Shimadzu AUX320, центрифуга Warszawa type 310, ультразвуковая ванна ПСБ-Галс 1335-05, стеклянные центрифужные ампулы емкостью 5 мл, микродозаторы HTL 20-200 мкл и DragonLAB TopPette Pipettor 2-20 мкл.

Экстрагенты. ХУК являются полярными соединениями, хорошо растворимыми в воде и органических растворителях, таких как спирты, кетоны, простые и сложные эфиры. Поэтому в качестве экстрагентов нами выбраны диэтиловый и метил-*трет*-бутиловый (МТБЭ) эфиры. Эти вещества характеризуются относительно низкой температурой кипения. Это облегчает их эффективное удаление при замесе матрицы экстракта. Ранее эти экстрагенты в микроэкстракционном концентрировании ХУК не использовались.

Микроэкстракционное концентрирование хлоруксусных кислот. Процесс осуществляли в стеклянной центрифужной ампуле [29] объемом 5 мл. В верхней части ампулы припаян капилляр диаметром  $2.50 \pm 0.05$  мм для отбора микроэкстракта. Согласно работе [16], при значении pH менее 0.5 все три кислоты находятся в молекулярной форме. Поэтому для повышения эффективности концентрирования ХУК органическим экстрагентом их переводили в молекулярную форму добавлением к анализируемой воде (4.1 мл) 250 мкл концентрированной серной кислоты (ГОСТ 4204-77). Полученный раствор переносили в стеклянную центрифужную ампулу и добавляли экстрагент. Для уменьшения испарения экстрагента ампулу закрывали силиконовой заглушкой. Диспергирование экстрагента осуществляли в ультразвуковой ванне, либо механическим способом. После диспергирования экстрагента ампулу с образовавшейся эмульсией помещали в центрифугу для отделения экстракта.



**Рис. 1.** Схема проведения замены органической матрицы экстракта на водную. 1 – органический экстракт. 2 – раствор определяемых компонентов в элюенте, вводимый в хроматограф.

**Fig. 1.** Replacement scheme of the extract's organic matrix with the aqueous one. 1 – organic extract. 2 – solution of defined components in the eluent introduced into the chromatograph.

**Замена матрицы экстракта.** Органические вещества, используемые в качестве экстрагентов, способны блокировать активные центры функциональных групп ионообменных сорбентов. Поэтому для улучшения ионохроматографического разделения и снижения пределов обнаружения ХУК проводили замену органической матрицы экстракта на водную. Схема удаления представлена на рис. 1. Экстракт переносили в чашку Петри диаметром 1.8 см и проводили испарение экстрагента. Испарение осуществляли в вытяжном шкафу при комнатной температуре со скоростью  $4 \cdot 10^{-4}$  мл·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>. Согласно литературным данным [31], при такой скорости испарения не происходит неравновесного уноса исследуемых веществ и достигается наиболее полное удаление экстрагента. Площадь зеркала испарения составляла 2.5 см<sup>2</sup>. Конечная масса остатка в чашке Петри уменьшалась до уровня 1–2 мг. В нем концентрировались труднолетучие примесные компоненты (температуры кипения монохлоруксусной (МХУК), дихлоруксусной (ДХУК) и трихлоруксусной (ТХУК) кислот составляют 189, 194 и 197.5 °С, соответственно [29]). Следовые количества экстрагента хроматографическому определению примесей не мешали. К остатку добавляли 50 мкл элюента и перемешивали стеклянной палочкой (1 минута), отбирали шприцем и вводили в хроматограф.

Для подтверждения полноты извлечения примесных компонентов были приготовлены искусственные смеси ХУК в МТБЭ с концентрацией 1, 5 и 7 мг/л путем растворения определенной навески каждой кислоты в МТБЭ. Затем определенный объем каждого раствора переносили в чашку Петри, проводили испарение матрицы, к остатку добавляли элюент и полученные пробы анализировали на хроматографе.

Ионохроматографическое определение хлоруксусных кислот. В работе использовали аминокислотный элюент на основе тирозина (1мМ тирозина / 1мМ КОН, скорость потока 2 мл/мин) и кондуктометрическое детектирование. Аналитическая колонка 4×150 мм содержала центрально-привитой анионит «Канк-Аст» в ОН<sup>-</sup>-форме, подавляющая колонка 4×150 мм была заполнена катионитом КУ-2×8 в Н<sup>+</sup>-

форме. Температура системы составляла 32 °С. Ввод пробы осуществляли при помощи петли-дозатора объемом 50 мкл.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Выбор экстрагента.** Диэтиловый эфир и МТБЭ поочередно подвергали диспергированию в центрифужной пробирке с водой. После образования эмульсии растворы центрифугировали. Установлено, что в случае диэтилового эфира после центрифугирования на стенках пробирки образуются устойчивые капли миллиметрового размера, не агрегирующие в течение 8–10 минут. Доля этой части экстракта составляла 20–30 %. От метода диспергирования этот эффект не зависел. Следует добавить, что концентрирование осложняется весьма высокой летучестью диэтилового эфира, приводящей к невоспроизводимым результатам. МТБЭ стабильно агрегировался в отдельную фазу. Поэтому в дальнейших исследованиях использовался метил-трет-бутиловый эфир.

**Выбор способа диспергирования.** В работе применены ультразвуковой и механический способы диспергирования. Сопоставление способов диспергирования проводили сравнением достигнутых значений степени извлечения  $R$  и коэффициентов концентрирования  $K$  исследованных аналитов, достигнутые с использованием ультразвукового и механического диспергирования.

Степень извлечения ХУК рассчитывали по формуле:

$$R, \% = \frac{C_{орг} \cdot V_{орг}}{C_{B(учх)} \cdot V_B} \cdot 100,$$

где  $C_{B(учх)}$  – исходная концентрация определяемых веществ в водном растворе, мг/л,  $V_B$  – объем исходного водного раствора, мл,  $V_{орг}$  – объем экстракта, мл. Концентрацию аналита в экстракте  $C_{орг}$  (мг/л) рассчитывали по соотношению:

$$C_{орг} = \frac{C_{эсп} \cdot V_{эл}}{V_{орг}},$$

где  $C_{эсп}$  – экспериментальная концентрация ХУК в растворе элюента (после замены матрицы экстракта), мг/л,  $V_{эл}$  – объем раствора элюента, равный 0.05 мл,  $V_{орг}$  – объем экстракта, мл.

Коэффициент концентрирования  $K$  рассчитывали как отношение концентрации аналита в органическом экстракте  $C_{орг}$  к концентрации аналита в исходном водном растворе  $C_{B(учх)}$ :

$$K = \frac{C_{орг}}{C_{B(учх)}}.$$

Результаты исследования влияния способа диспергирования экстрагента на эффективность концентрирования представлены в табл. 1. Из данной таблицы видно, что значения степени из-

Таблица 1

Влияние способа диспергирования экстрагента на степень извлечения  $R$  и коэффициенты концентрирования  $K$  аналитов

Table 1

Influence of the method of dispersing the extractant on the recovery ( $R$ ) and the preconcentration factor ( $K$ ) of the analytes

Аналит	Механическое диспергирование		Ультразвуковое диспергирование	
	$R$ , %	$K$	$R$ , %	$K$
МХУК	$23 \pm 2$	$3.5 \pm 0.4$	$50 \pm 5$	$8 \pm 0.9$
ДХУК	$13 \pm 1$	$2 \pm 0.3$	$45 \pm 4$	$7 \pm 0.8$
ТХУК	$9 \pm 1$	$2 \pm 0.3$	$31 \pm 3$	$5 \pm 0.6$

влечения и коэффициента концентрирования при механическом диспергировании в 2-3 раза меньше, чем при ультразвуковом воздействии. Очевидно, что при механическом диспергировании равновесное концентрирование не достигается. Наиболее вероятной причиной является размер частиц эмульгированного экстрагента. При механическом диспергировании он составляет сотни микрон, при ультразвуковом – десятые доли микрона [32]. Резкое увеличение поверхности массообмена при ультразвуковом диспергировании ведет к ускорению достижения равновесного концентрирования. Поэтому в дальнейшей работе использовался именно ультразвуковой метод диспергирования.

Влияние времени ультразвукового воздействия на эффективность концентрирования. Результаты исследования представлены на рис. 2. Видно, что коэффициенты концентрирования ХУК достигают наибольшего значения через 2.5 минуты. Таким образом, для достижения межфазного равновесия при использовании ультразвукового воздействия достаточно 2.5 минут.

Влияние продолжительности центрифугирования на эффективность деэмульсификации представлено на рис. 3. Видно, что статистически значимого изменения объема экстракта при центрифугировании более 10 минут не происходит. Таким образом, 10 минут были приняты как оптимальное время центрифугирования.

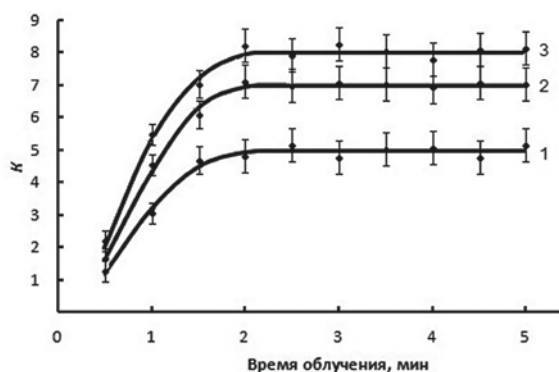


Рис. 2. Зависимость коэффициентов концентрирования ХУК от времени ультразвукового воздействия. 1 – ТХУК, 2 – ДХУК, 3 – МХУК.

Fig. 2. Dependence of the concentration ratio of CAAs on the ultrasonic irradiation time. 1 – TCAA, 2 – DCAA, 3 – MCAA.

Влияние объема экстракта. Объем МТБЭ варьировали в интервале 200–400 мкл. Объем отбираемого экстракта составлял соответственно от 100 до 300 мкл. Уменьшение объема экстрагента с 400 до 300 мкл связано с его частичным растворением в водной фазе. Зависимость степени извлечения примесей  $R$  от объема экстракта  $V_{орг}$  показана на рис. 4.

Как следует из экспериментальных данных, при увеличении объема экстракта от 100 до 300

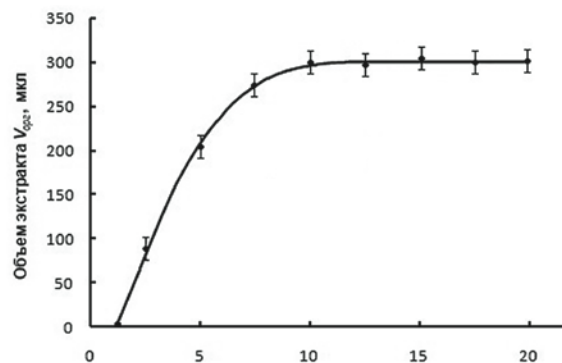


Рис. 3. Зависимость объема выделенного экстракта от времени центрифугирования.

Fig. 3. Dependence of the volume of the extract on the centrifugation time.

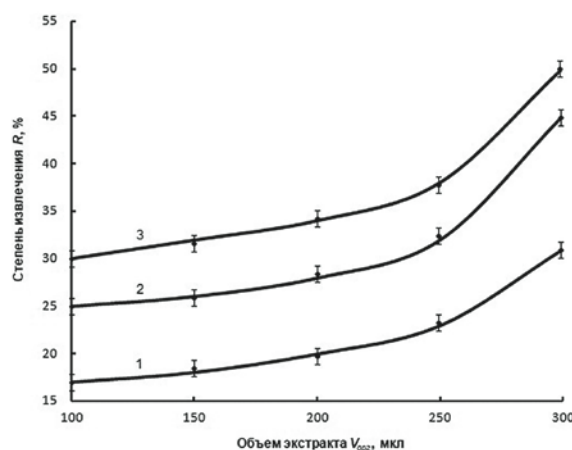


Рис. 4. Влияние объема экстракта на степень извлечения  $R$  примесей ( $P = 0.95$ ,  $n = 3$ ). 1 – ТХУК, 2 – ДХУК, 3 – МХУК.

Fig. 4. Influence of the volume of the extract on the degree of extraction  $R$  ( $P = 0.95$ ,  $n = 3$ ). 1 – TCAA, 2 – DCAA, 3 – MCAA.



Таблица 2

Оценка возможных потерь примесей при замене матрицы экстракта ( $P = 0.95$ ,  $n = 3$ )

Table 2

Estimation of possible impurity losses during the replacements of the extract matrix ( $P = 0.95$ ,  $n = 3$ )

Аналит	Масса определяемых веществ, $m \cdot 10^4$ , мг	
	в 300 мкл исходного раствора (в МТБЭ)	после замены органической матрицы экстракта на водную
МХУК	3	$3.1 \pm 0.2$
	15	$16 \pm 0.9$
	21	$22 \pm 1$
ДХУК	3	$3.1 \pm 0.3$
	15	$15 \pm 1$
	21	$20 \pm 1$
ТХУК	3	$3.2 \pm 0.3$
	15	$16 \pm 2$
	21	$22 \pm 3$

мкл происходит возрастание степени извлечения всех аналитов, что согласуется с теоретическими представлениями [33]. Для достижения максимальной степени извлечения в допустимом интервале объемов экстракта оптимальным является объем 300 мкл. В дальнейших исследованиях объем экстракта составлял 300 мкл, он удобен для отбора и упрощает смену матрицы растворителя.

Исследование полноты извлечения аналитов из органической фазы при замене матрицы экстракта. В данном эксперименте сравнивали массу примеси в исходном растворе МТБЭ и массу, определенную хроматографически в растворе элюента после удаления эфира. Последнюю рассчитывали по формуле:

$$m = C_{\text{эксп}} \cdot V_n,$$

где  $C_{\text{эксп}}$  – экспериментальная концентрация ХУК в растворе элюента,  $V_n$  – объем петли-дозатора. Массу ХУК в исходном растворе МТБЭ задавали весовым методом. Результаты эксперимента (табл. 2) свидетельствуют об отсутствии статистически значимых потерь примесных компонентов на данном этапе анализа. Время испарения МТБЭ составляет 5 минут.

Степень извлечения, коэффициенты концентрирования и пределы обнаружения ХУК

Recovery, preconcentration factor and detection limits of CAAs

Аналит	$R$ , %	$K$	$K_{\text{инт}}$	$C_{\text{мин}} \cdot 10^2$ , мг/л	$C_{\text{мин, дисп}} \cdot 10^2$ , мг/л	ПДК	
						СанПиН [34], $C \cdot 10^2$ мг/л	ВОЗ [35], $C \cdot 10^2$ мг/л
МХУК	$50 \pm 5$	$8 \pm 0.9$	$48 \pm 5$	5	0.1	5	2
ДХУК	$45 \pm 4$	$7 \pm 0.8$	$35 \pm 3$	7	0.2	–	5
ТХУК	$31 \pm 3$	$5 \pm 0.6$	$30 \pm 3$	25	0.8	500	20

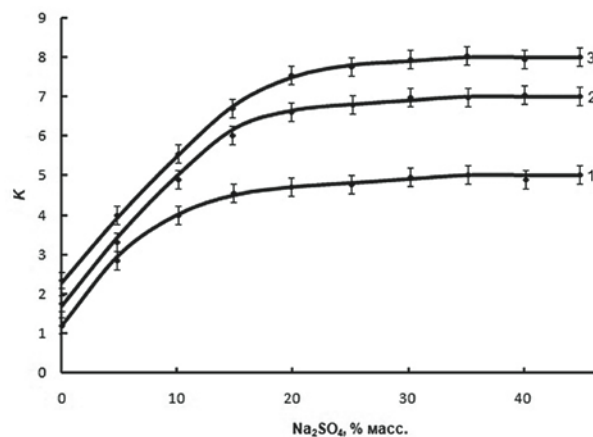


Рис. 5. Зависимость коэффициентов концентрирования ХУК от содержания высаливателя. 1 – ТХУК, 2 – ДХУК, 3 – МХУК.

Fig. 5. Dependence of the concentration ratio of CAAs on the content of the salting out agent. 1 – TCAA, 2 – DCAA, 3 – MCAA.

При замене матрицы экстракта происходит уменьшение его объема с 300 мкл до 50 мкл. Это ведет к дополнительному концентрированию примесей. Интегральный коэффициент  $K_{\text{инт}}$  концентрирования рассчитывался по формуле:

$$K_{\text{инт}} = K \cdot \frac{V_{\text{орг}}}{V_{\text{эл}}}.$$

Влияние высаливающей добавки. Влияние высаливающей добавки на эффективность концентрирования ХУК с ультразвуковым диспергированием исследовали на искусственных смесях, приготовленных на основе деионизованной воды. Как видно из рис. 5, максимальные значения  $K$  для всех аналитов получены при концентрации  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  35 % мас. и более. Возрастание  $K$  обусловлено повышением ионной силы пробы при введении высаливающей добавки, что в дальнейшем усиливает переход аналитов в органическую фазу. Кроме этого, применение высаливателя снижает растворимость экстрагента в воде и упрощает его выделение в отдельную фазу при центрифугировании.

Пределы обнаружения ХУК. В табл. 3 приведены достигнутые пределы обнаружения ХУК. Расчет предела прямого обнаружения ХУК в воде ( $C_{\text{мин}}$ ) проводили по утроенному стандартному от-

Таблица 3

Table 3

Таблица 4

Подтверждение правильности определения способом добавок ( $P = 0.95, n = 3$ )

Table 4

Trueness confirmation of the impurities determination by the method of additives ( $P = 0.95, n = 3$ )

Аналит	Найдено, $C_x \cdot 10^2$ , мг/л	Добавлено, $C_{доб} \cdot 10^2$ , мг/л	Определено, $C_{сум} \cdot 10^2$ , мг/л
МХУК	$2.0 \pm 0.4$	0.6	$2.5 \pm 0.4$
		1.2	$3.2 \pm 0.4$
		1.8	$3.7 \pm 0.5$
ДХУК	$1.1 \pm 0.2$	1.0	$2.1 \pm 0.4$
		2.5	$3.7 \pm 0.5$
		5.0	$6.0 \pm 0.7$

клонению сигнала холостого опыта путем анализа образца наиболее чистой воды. Число параллельных измерений составляло 12. Предел обнаружения с применением микроэкстракции  $C_{мин, дисп}$  рассчитывали делением  $C_{мин}$  на интегральный коэффициент концентрирования примеси:

$$C_{мин, дисп} = \frac{C_{мин}}{K_{инт}}.$$

Результаты, полученные в оптимальных условиях, представлены в табл. 3. Как видно из приведенных данных, пределы обнаружения ХУК, достигнутые с использованием ультразвукового диспергирования экстрагента, на один-три порядка ниже уровня ПДК, что дает возможность определения достаточно низких концентраций ХУК в различных водных образцах.

Анализ реального образца воды и подтверждение правильности определения примесей. Проведен анализ реального образца водопроводной воды централизованной системы питьевого водоснабжения (г. Нижний Новгород). Расчет концентрации  $C_B$  осуществляли по формуле:

$$C_B = \frac{C_{эксп}}{K_{инт}}.$$

За исключением ТХУК, аналиты были определены в пяти образцах воды из восьми. Концентрация моно- и дихлоруксусной кислот составила  $(2.0 - 5.4) \cdot 10^{-2}$  мг/л.

Подтверждение правильности анализа проводили методом добавок. Из табл. 4 видно, что статистическая значимость систематической погрешности по сравнению со случайной не наблюдается. Это подтверждает достоверность полученных результатов.

Таблица 5

Сравнение работ по определению ХУК с использованием ИХ-КД

Table 5

Comparison of works on determination of CAAs using ion chromatography with the conductivity detection

Вода (объем, мл)	Метод пробоподготовки	Экстрагент, (объем, мкл)	Аналит	Метод детектирования (вводимый объем, мкл)	$R_{инт}, \%$ ; ( $K_{инт}$ )	$C_{мин} \cdot 10^3$ мг/л	Литература
Вода различного происхождения (0.1)	-	-	МХУК	ИХ-КД (100)	-	8	[19]
			ДХУК		-	16	
			ТХУК		-	80	
Питьевая (10)	Предварительное осаждение ионов $Cl^-$ и $SO_4^{2-}$ , ввод большого объема пробы	-	МХУК	ИХ-КД с градиентным элюированием (500)	-	3.7	[18]
			ДХУК		-	3.6	
			ТХУК		-	35.4	
Вода различного происхождения (500)	Удаление карбонатов из проб, концентрирование целевых аналитов на колонке-ловушке	-	МХУК	Двумерная ИХ-КД с градиентным элюированием и температурным программированием (100 [20], 750 [21])	-	0.30, 1.7	[20, 21]
			ДХУК		-	0.34, 0.7	
			ТХУК		-	0.46, 0.7	
Вода различного происхождения (4.1)	Микроэкстракционное концентрирование с заменой матрицы экстракта	МТБЭ (400)	МХУК	ИХ-КД (50)	58 (48)	1	Данная работа
			ДХУК		51 (35)	2	
			ТХУК		36 (30)	8	

Сравнение с результатами других работ, где использована ИХ-КД. Предлагаемая методика выгодно отличается от других ранее разработанных (см. табл. 5). Достигнутые пределы обнаружения заметно ниже, чем в описанных ИХ-КД работах. Причем, объем вводимой пробы в 2–15 раз меньше, чем в исследованиях, приведенных в литературе. Только в работах [20, 21], где применена двумерная хроматография с дозированием пробы до 750 мкл, пределы обнаружения несколько ниже. В опубликованных работах использовали также значительно больший объем воды (10–500 мл), что связано с удалением мешающих примесей. Отделение этих примесей в предлагаемой методике происходит одновременно с концентрированием ХУК, поэтому дополнительная стадия анализа не требуется, а объем исходной воды составляет 4.1 мл. Разработанная методика позволяет определять концентрации аналитов в 20–600 раз меньшие, чем нормированные СанПиН и ВОЗ. Случайная погрешность определения не превышает 25 %. Статистическая незначимость систематической погрешности подтверждена методом добавок.

## ЛИТЕРАТУРА

- Кириченко В.Е., Первова М.Г., Пашкевич К.И. Галогенорганические соединения в питьевой воде и методы их определения // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2002. Т. 46, № 4. С. 18–27.
- Saraji M., Bidgoli A.A.H. Single-drop microextraction with in-microvial derivatization for the determination of haloacetic acids in water sample by gas chromatography–mass spectrometry // J. Chromatogr. A. 2009. V. 1216. P. 1059–1066.
- Cardador M.J., Fernandez-Salguero J., Gallego M. Simultaneous quantification of trihalomethanes and haloacetic acids in cheese by on-line static headspace gas chromatography–mass spectrometry // J. Chromatogr. A. 2015. V. 1408. P. 22–29.
- Cardador M.J., Gallego M. Static headspace–gas chromatography–mass spectrometry for the simultaneous determination of trihalomethanes and haloacetic acids in canned vegetables // J. Chromatogr. A. 2016. V. 1454. P. 9–14.
- Cardador M.J., Gallego M. Origin of haloacetic acids in milk and dairy products // Food Chemistry. 2016. V. 196. P. 750–756.
- Cardador M.J., Gallego M. Haloacetic acids content of fruit juices and soft drinks // Food Chemistry. 2015. V. 173. P. 685–693.
- Cardador M.J., Gallego M. Determination of haloacetic acids in human urine by headspace gas chromatography–mass spectrometry // J. Chromatogr. B. 2010. V. 878. P. 1824–1830.
- Cardador M.J., Serrano A., Gallego M. Simultaneous liquid–liquid microextraction/methylation for the determination of haloacetic acids in drinking waters by headspace gas chromatography // J. Chromatogr. A. 2008. V. 1209. P. 61–69.
- Alvarez Sanchez B., Priego Capote F., Luque de Castro M.D. Ultrasonic enhancement of leaching and in situ derivatization of haloacetic acids in vegetable foods prior to gas chromatography–electron capture detection // J. Chromatogr. A. 2008. V. 1201. P. 21–26.
- Cardador M.J., Gallego M. Eco-friendly microextraction method for the quantitative speciation of 13 haloacetic acids in water // J. Chromatogr. A. 2014. V. 1340. P. 15–23.
- Ozawa H., Tsukioka T. Gas chromatographic separation and determination of chloroacetic acids in water by a difluoroanilide derivatisation method // Analyst. 1990. V. 115. P. 1343–1347.
- Williams D.T., LeBel G.L., Benoit F.M. Disinfection by-products in Canadian drinking water // Chemosphere. 1997. V. 34, № 2. P. 299–316.
- Первова М.Г. Разработка методик определения хлорсодержащих органических соединений газожидкостной хроматографией: дис. на соискание уч. ст. кандидата химических наук. 02.00.02. Екатеринбург, 2000. 176 с.
- Газохроматографические методы определения хлоруксусных кислот в воде / Е.В. Труханова [и др.] // Вода: химия и экология. 2011. № 8. С. 72–77.
- In situ derivatization coupled to microextraction by packed sorbent and gas chromatography for the automated determination of haloacetic acids in chlorinated water / A.M. Casas Ferreira [et al.] // J. Chromatogr. A. 2013. V. 1318. P. 35–42.
- Pawlecki-Vonderheide A.M., Munch D.J., Munch J.W. Research associated with the development of EPA Method 552.2 / J. Chromatogr. Sci. 1997. V. 35. P. 293–301.
- Pressure-assisted electrokinetic injection for on-line enrichment in capillary electrophoresis–mass spectrometry: A sensitive method for measurement of ten haloacetic acids in drinking water / H. Zhang [et al.] // Analytica Chimica Acta. 2011. V. 706. P. 176–183.
- Determination of chloroacetic acids in drinking water by ion chromatography using silver oxide as precipitant eliminating interference of chlorate in matrix / FU Hou-Tun [et al.] // Chinese Journal of Analytical Chemistry. 2008. V. 36, № 10. P. 1407–1410.
- Nair L.M., Saari-Nordhaus R., Anderson J.M. Determination of haloacetic acids by ion chromatography // J. of Chromatography A. 1994. V. 671. P. 309–313.
- Teh H.B., Li S.F.Y. Simultaneous determination of bromate, chlorite and haloacetic acids by two-dimensional matrix elimination ion chromatography with coupled conventional and capillary columns // J. Chromatogr. A. 2015. V. 1383. P. 112–120.
- Direct determination of trace-level haloacetic acids in drinking water by two-dimensional ion chromatography with suppressed conductivity / D. Verrey [et al.] // Microchemical Journal. 2013. V. 110. P. 608–613.
- Bromate, chlorite, chlorate, haloacetic acids, and trihalomethanes occurrence in indoor swimming pool waters in Italy / E. Righi [et al.] // Microchemical Journal. 2014. V. 113. P. 23–29.
- Analysis of haloacetic acids, bromate, and dalapon in natural waters by ion chromatography–tandem mass spectrometry / S. Wu [et al.] // J. Chromatogr. A. 2017. V. 1487. P. 100–107.
- Trace determination of nine haloacetic acids in drinking water by liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry / L. Meng [et al.] // J. Chromatogr. A. 2010. V. 1217. P. 4873–4876.
- Improving methodological aspects of the analysis of five regulated haloacetic acids in water samples by solid-phase extraction, ion-pair liquid chromatography and electrospray tandem mass spectrometry / M.C. Prieto-Blanco [et al.] // Talanta. 2012. V. 94. P. 90–98.
- High performance ion chromatography of haloacetic acids on macrocyclic cryptand anion exchanger / M.C. Bruzoniti [et al.] // J. Chromatogr. A. 2008. V. 1187. P. 188–196.
- Nsubuga H., Basheer C. Determination of haloacetic acids in swimming pool waters by membrane-protected mi-

cro-solid phase extraction // *J. Chromatogr. A*. 2013. V. 1315. P. 47-52.

28. Electromembrane extraction and HPLC analysis of haloacetic acids and aromatic acetic acids in wastewater / K. Alhooshani [et al.] // *Talanta*. 2011. V. 86. P. 109-113.

29. Микроэкстракционное концентрирование примесей с диспергированием экстрагента и капиллярным сбором экстракта / А.В. Крылов [и др.] // *Журнал аналитической химии*. 2012. Т. 67, № 3. С. 245-252.

30. Справочник химика: в 4 т., Т. 2; Под ред. Б.П. Никольского. Л.: Химия, 1964. 1168 с.

31. Газохроматографический анализ этилового спирта с концентрированием примесей методом рэлеевской дистилляции / В.А. Крылов [и др.] // *Аналитика и контроль*. 2006. Т. 10, № 1. С. 20-23.

32. Жидкофазное микроэкстракционное концентрирование примесей / В. А. Крылов [и др.] // *Журнал аналитической химии*. 2011. Т. 66, № 4. С. 341-360.

33. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. Книга 1. Общие вопросы. Методы разделения. М.: Высшая школа, 2002. 351 с.

34. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. М.: Минздрав России, 2002. 103 с.

35. Guidelines for Drinking-water Quality. Fourth Edition. World Health Organization. [Электронный ресурс]: [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/publications/dwq-guidelines-4/en/](http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/dwq-guidelines-4/en/) (дата обращения: 20.02.2018).

## REFERENCES

1. Kirichenko V.E., Pervova M.G., Pashkevich K.I. [Organohalogen compounds in drinking water and determination methods]. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal* [Russian chemical journal], 2002, vol. 46, no. 4, pp. 18-27 (in Russian).

2. Saraji M., Bidgoli A.A.H. Single-drop microextraction with in-microvial derivatization for the determination of haloacetic acids in water sample by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2009, vol. 1216, pp. 1059-1066. doi:10.1016/j.chroma.2008.12.064

3. Cardador M.J., Fernandez-Salguero J., Gallego M. Simultaneous quantification of trihalomethanes and haloacetic acids in cheese by on-line static headspace gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2015, vol. 1408, pp. 22-29. doi: 10.1016/j.chroma.2015.07.007

4. Cardador M.J., Gallego M. Static headspace-gas chromatography-mass spectrometry for the simultaneous determination of trihalomethanes and haloacetic acids in canned vegetables. *Journal of Chromatography A*, 2016, vol. 1454, pp. 9-14. doi: 10.1016/j.chroma.2016.05.080

5. Cardador M.J., Gallego M. Origin of haloacetic acids in milk and dairy products. *Food Chemistry*, 2016, vol. 196, pp. 750-756. doi: 10.1016/j.foodchem.2015.10.011

6. Cardador M.J., Gallego M. Haloacetic acids content of fruit juices and soft drinks. *Food Chemistry*, 2015, vol. 173, pp. 685-693. doi: 10.1016/j.foodchem.2014.10.105

7. Cardador M.J., Gallego M. Determination of haloacetic acids in human urine by headspace gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography B*, 2010, vol. 878, pp. 1824-1830. doi: 10.1016/j.jchromb.2010.05.022

8. Cardador M.J., Serrano A., Gallego M. Simultaneous liquid-liquid microextraction/methylation for the determination of haloacetic acids in drinking waters by headspace gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 2008, vol. 1209, pp. 61-69. doi: 10.1016/j.chroma.2008.09.033

9. Alvarez Sanchez B., Priego Capote F., Luque de Castro M.D. Ultrasonic enhancement of leaching and in situ derivatization of haloacetic acids in vegetable foods prior to gas chromatography-electron capture detection. *Journal of Chromatography A*, 2008, vol. 1201, pp. 21-26. doi:10.1016/j.chroma.2008.06.011

10. Cardador M.J., Gallego M. Eco-friendly microextraction method for the quantitative speciation of 13 haloacetic acids in water. *Journal of Chromatography A*, 2014, vol. 1340, pp. 15-23. doi: 10.1016/j.chroma.2014.03.019

11. Ozawa H., Tsukioka T. Gas chromatographic separation and determination of chloroacetic acids in water by a difluoroanilide derivatisation method. *Analyst*, 1990, vol. 115, pp. 1343-1347. doi: 10.1039/an9901501343

12. Williams D.T., LeBel G.L., Benoit F.M. Disinfection by-products in Canadian drinking water. *Chemosphere*. 1997, vol. 34, no. 2, pp. 299-316. doi:10.1016/S0045-6535(96)00378-5

13. Pervova M.G. *Razrabotka metodik opredeleniia khlorosoderzhashchikh organicheskikh soedinenii gazozhidkostnoi khromatografiei*. Diss. kand. him. nauk [Development of determination of chlorinated organic compounds by gas-liquid chromatography. Cand. chem. sci. diss.] Yekaterinburg, 2000. 176 p. (in Russian).

14. Truhanova E.V., Vozhdaeva M.Iu., Kantor L.I., Melnickii I.A., Kantor E.A. [Gas chromatographic methods for the determination of chloroacetic acids in water]. *Voda: khimiia i ekologiia* [Water: chemistry and ecology], 2011, no. 8, pp. 72-77 (in Russian).

15. Casas Ferreira A.M., Fernandez Laespada M.E., Perez Pavon J.L., Moreno Cordero B. In situ derivatization coupled to microextraction by packed sorbent and gas chromatography for the automated determination of haloacetic acids in chlorinated water. *Journal of Chromatography A*, 2013, vol. 1318, pp. 35-42. doi: 10.1016/j.chroma.2013.10.009

16. Pawlcek-Vonderheide A.M., Munch D.J., Munch J.W. Research associated with the development of EPA Method 552.2. *Journal of Chromatographic Science*, 1997, vol. 35, pp. 293-301. doi: 10.1093/chromsci/35.7.293

17. Zhang H., Zhu J., Aranda-Rodriguez R., Feng Y.-L. Pressure-assisted electrokinetic injection for on-line enrichment in capillary electrophoresis-mass spectrometry: A sensitive method for measurement of ten haloacetic acids in drinking water. *Analytica Chimica Acta*, 2011, vol. 706, pp. 176-183. doi: 10.1016/j.aca.2011.07.040

18. Fu H.-T., Zhao L.-M., Luo M., Zhang H.-Y., Zhang J. Determination of chloroacetic acids in drinking water by ion chromatography using silver oxide as precipitant eliminating interference of chlorate in matrix. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2008, vol. 36, no. 10, pp. 1407-1410. doi: 10.1016/S1872-2040(08)60076-6

19. Nair L.M., Saari-Nordhaus R., Anderson J.M. Determination of haloacetic acids by ion chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1994, vol. 671, pp. 309-313. doi: 10.1016/0021-9673(94)80255-6

20. Teh H.B., Li S.F.Y. Simultaneous determination of bromate, chlorite and haloacetic acids by two-dimensional matrix elimination ion chromatography with coupled conventional and capillary columns. *Journal of Chromatography A*, 2015, vol. 1383, pp. 112-120. doi:10.1016/j.chroma.2015.01.037

21. Verrey D., Louyer M.-V., Thomas O., Baures E. Direct determination of trace-level haloacetic acids in drinking water by two-dimensional ion chromatography with suppressed conductivity. *Microchemical Journal*, 2013, vol. 110, pp. 608-613. doi: 10.1016/j.microc.2013.07.012

22. Righi E., Fantuzzi G., Predieri G., Aggazzotti G. Bromate, chlorite, chlorate, haloacetic acids, and trihalometh-



- anes occurrence in indoor swimming pool waters in Italy. *Microchemical Journal*, 2014, vol. 113, pp. 23-29. doi: 10.1016/j.microc.2013.11.007
23. Wu S., Anumol T., Gandhi J., Snyder S.A. Analysis of haloacetic acids, bromate, and dalapon in natural waters by ion chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2017, vol. 1487, pp. 100-107. doi: 10.1016/j.chroma.2017.01.006
24. Meng L., Wu S., Ma F., Jia A., Hu J. Trace determination of nine haloacetic acids in drinking water by liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2010, vol. 1217, pp. 4873-4876. doi: 10.1016/j.chroma.2010.04.074
25. Prieto-Blanco M.C., Alpendurada M.F., Lopez-Mahia P., Muniategui-Lorenzo S., Prada-Rodriguez D., Machado S., Goncalves C. Improving methodological aspects of the analysis of five regulated haloacetic acids in water samples by solid-phase extraction, ion-pair liquid chromatography and electrospray tandem mass spectrometry. *Talanta*, 2012, vol. 94, pp. 90-98. doi: 10.1016/j.talanta.2012.02.061
26. Bruzzoniti M.C., De Carlo R.M., Horvath K., Perrachon D., Prella A., Tofalvi R., Sarzanini C., Hajos P. High performance ion chromatography of haloacetic acids on macrocyclic cryptand anion exchanger. *Journal of Chromatography A*, 2008, vol. 1187, pp. 188-196. doi: 10.1016/j.chroma.2008.02.028
27. Nsubuga H., Basheer C. Determination of haloacetic acids in swimming pool waters by membrane-protected micro-solid phase extraction. *Journal of Chromatography A*, 2013, vol. 1315, pp. 47-52. doi: 10.1016/j.chroma.2013.09.050
28. Alhooshani K., Basheer C., Kaur J., Gjølstad A., Rasmussen K.E., Pedersen-Bjergaard S., Lee H.K. Electromembrane extraction and HPLC analysis of haloacetic acids and aromatic acetic acids in wastewater. *Talanta*, 2011, vol. 86, pp. 109-113. doi: 10.1016/j.talanta.2011.08.026
29. Krylov A.V., Krylov V.A., Bochkareva L.V., Mosiagin P.V., Matkivskaia Iu.O. Microextraction preconcentration of impurities with the dispersion of the extractant and capillary collection of the extract. *Journal of Analytical Chemistry*, 2012, vol. 67, no. 3, pp. 207-213. doi: 10.1134/S106193481201008X
30. Nikol'skii B.P., *Spravochnik khimika. Kn. 2* [Chemist Handbook, Vol. 2], Leningrad, Chemistry Publ., 1964. 1168 p. (in Russian).
31. Krylov V.A., Mitin A.V., Chernova O.Iu., Pylova E.V. [Gas chromatographic analysis of ethyl alcohol with the concentration of impurities by the method of Rayleigh distillation]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and control], 2006, vol. 10, no. 1, pp. 20-23 (in Russian).
32. Krylov A.V., Krylov V.A., Mosiagin P.V., Matkivskaia Iu.O. Liquid-phase microextraction preconcentration of impurities. *Journal of Analytical Chemistry*, 2011, vol. 66, no. 4, pp. 331-350. doi: 10.1134/S1061934811040101
33. Zolotov Iu. A. *Osnovy analiticheskoi khimii. Kn 1. Obshchie voprosy. Metody razdeleniia* [Fundamentals of analytical chemistry. Vol. 1. General questions. Separation methods] Moscow, Vysshaya Shkola Publishers, 2002. 351 p. (in Russian)
34. SanPiN 2.1.4.1074-01. *Pit'evaia voda. Gigienicheskie trebovaniia k kachestvu vody tsentralizovannykh sistem pit'evogo vodosnabzheniia. Kontrol kachestva* [Sanitary Regulations and Norms 2.1.4.1074-01. Drinking water. Hygienic requirements for water quality of centralized drinking water supply systems. Quality control] Moscow, Russian Ministry of Health, 2002. 103 p. (in Russian)
35. *Guidelines for Drinking-water Quality. Fourth Edition. World Health Organization*. Available at: [www.who.int/water\\_sanitation\\_health/publications/dwq-guidelines-4/en/](http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/dwq-guidelines-4/en/) (accessed 20 February 2018).